

Foszfátadszorpció és foszfátfixáció illiten és kloriton

M. ADHIKARI és M. K. MAJUMDAR

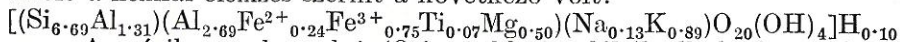
Kalkuttai Egyetem, Alkalmazott Kémiai Tanszék,
Kalkutta, India

A foszfátadszorpciót és a foszfátfixációt agyagásványokon, így kaoliniten és montmorilloniton, növény táplálkozási jelentőségük miatt a pH, a foszfát-töménység, az érintkezési időtartam és az agyakok ásványszerkezete függvényében többben is tanulmányozták (COLEMAN [3], LOW és BLACK [7]). Ennek során megvizsgálták a foszfátok reakcióit az agyakokkal. A természetben előforduló oxihidrátoknak, mint a götiteknek, limonitnak, diaszpornak és bauxitnak nagy a foszforfixáló képességük, míg ezt említésre méltó mértékben a hematit esetében nem tapasztalták. Többben [4, 5, 10, 12] beszámoltak arról, hogy milyen mértékben függ a talajok és az Fe-vermikulit foszfátfixálása a kivonható vasoxidok mennyiségétől és az ásványok összetételétől. MULJADI és munkatársai [8], KAFKAFI és munkatársai [6] kis foszfátkoncentrációk mellett meghatározták a foszfát-agyag komplexusokon irreverzibilisen megkötött foszfátanionok mennyiségét és a kötés természetét.

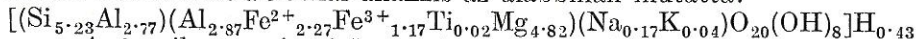
Jelen kísérlet célja a foszfátadszorpció és deszorpció jellemző értékeinek mérése, valamint a természetes előfordulású üledékes kőzetekből nyert illit, illetve klorit típusú agyagásványokon a foszfátfixálás mértékének tanulmányozása volt.

Anyagok és módszerek

A foszfátadszorpció tanulmányozására kétféle agyagot választottunk ki. Az egyik nimbaharai (Rajasthan) palából elkülönített illit volt, ennek összetétele a kémiai elemzés szerint a következő volt:



A másik, sundargarh-i (Orissa) kloritpalából elkülönített klorit volt; ennek összetételét a kémiai analízis az alábbiaknak mutatta:



A 2 mikronos átmérőegyenértéknek megfelelő szemcseméretű agyagfrakciókat PIPER [9] módszere szerint a finomra őrölt anyagok szuszpenziójából szokásosan diszpergálva, majd üleptítve különítettük el. Igen híg savval (0,01 n HCl) ismételtelen kezelve az agyagfrakciókat hidrogénagyagokká alakítottuk át, majd ezt követően elektrodialízissel a sav feleslegét eltávolítottuk.

Az agyagfrakciók egy részéből AGUILERA és JACKSON [2] módszere szerint nátrium-citráttal pufferolt, 7 pH-jú nátrium-ditionit és EDTA keverékével

a szabad vas- és alumínium-oxidokat eltávolítottuk. Az oldható frakció vas-tartalmát orto-fenantrolinnal SANDELL [11] szerint kolorimetrikusan határoztuk meg.

0,2 g H-agyagfrakciót Pyrex centrifugacsövekben külön-külön K_2HPO_4 egészen 13×10^{-5} molos koncentrációig növekedő töménységű oldataival erőteljesen 7-es pH-án 24 órán át rázattuk. A szuszpenziókat ezután lecentrifugáltuk, és a szupernatansokat 50 ml-es mérőlombikokba öntöttük át. Ezekben vanadát-molibdenát reagenssel SANDELL [11] szerint a foszfortartalmat meghatároztuk.

A meghatározott P-koncentrációt a kiindulással összevetve számítottuk ki a foszfátadszorpciót.

A deszorpció vizsgálatára az egyes centrifugacsövekben visszamaradt foszfátanyagot 10 ml 1%-os KCl-oldattal történő alapos összerázás után üleptítettük. Centrifugálás után a szupernatansokat 25 ml-es mérőlombikokba öntöttük át. Ezt a folyamatot addig ismételtük, amíg a szupernatansban már foszfátionokat nem tudtunk kimutatni. A foszfát-agyag komplexusról deszorbeált foszfátok mennyiségét összeadtuk, majd ezt az összeget az összesen adszorbeált foszfátionok mennyiségéből levonva, kaptuk meg az összesen fixálódott foszfátok mennyiségét.

A fenti méréssorozatotak ugyanilyen módon elvégeztük az oxidmentes agyagfrakciókkal is a PO_4 adszorpciójának és fixációjának 13×10^{-5} mol töménységű foszfátoldat esetében történő meghatározására.

A mintákkal 11,47 cm átmérőjű Debye-Scherrer-féle porkamrában Phillips 1010 típusú készülékkel a röntgendiffrakció vizsgálatot is elvégeztük [1]. A foszfátokkal kezelt mintákat centrifugálással a megszabott ülepedési idő elteltével elkülönítettük, megszáritottuk, majd elporításuk után a röntgen porelemzést végeztük el velük.

Az eredmények és megbeszélésük

A hidrogénnel telített nimbahara-i illit-jellegű agyagok foszfátanion-adszorpciója a $2,5 \times 10^{-5}$ molos töménységű foszfáttal egyensúlyba hozva 4,8 mikromol/g-ig lineárisan növekedik (1. táblázat), ezután a reakció a foszfát töménységének további növekedésével csak lassan halad előre. A hidrogénnel telített illit-jellegű agyag a $13,0 \times 10^{-5}$ molos foszfátoldattal egyensúlyba kerülve 7,5 mikromol/g foszfátot adszorbeál. A foszfát-agyag komplexus foszfát-deszorpcióis izotermája alakjában az adszorpcióis izotermához hasonlít. A hidrogén-agyag szabad vasoxidtartalma 2,8% és 13×10^{-5} molos foszfáttal kezelve 3,0 mikromol/g foszfát fixálódik. A szabad szeszkvioxidok eltávolítása után a foszfátfixálás 0,03 mikromol/g-ra csökken.

A hidrogénnel telített klorit-jellegű agyag (2 mikronos átmérőegyenértékű frakció) foszfátanion adszorpciója $2,5 \times 10^{-5}$ molos foszfátoldattal egyensúlyban 5 mikromol/g-ig lineárisan növekszik, ezután a foszfátoldatok töménységét tovább növelve a reakció csak lassan halad tovább. 13×10^{-5} molos foszfátoldattal kezelve a hidrogénnel telített klorit-jellegű agyag 10 mikromol/g foszfátot adszorbeál. Ennek az agyagmintának a szabad vasoxid-tartalma 5,2% és a foszfát fixálása 5,2 mikromol/g. A szabad szeszkvioxidokat eltávolítva a fixáció 0,05 mikromol/g-ra csökken.

1. táblázat

A nimbaharai agyagpalából, illetve sundergarhi kloritpalából nyert hidrogénnel telített agyagok foszfátadszorpciója és foszfátfixációja

(1) Minta	(2) H-agyagok szabad szeszkvioxidokkal				(3) H-agyagok szabad szeszkvioxidok nélkül		
	(4) Egyensúlyi PO ₄ mol.	(5) Adszorbeált PO ₄ μmol/g	(6) Deszorbeált PO ₄ μmol/g	(7) Fixált PO ₄ μmol/g	(5) Adszorbeált PO ₄ μmol/g	(7) Fixált PO ₄ μmol/g	(8) Szabad vasoxid %
a) H-illit (Nimbaharai pala)	2,5 × 10 ⁻⁵	4,8	2,4	2,4	—	—	2,8
	5,0 × 10 ⁻⁵	5,8	3,3	2,5	—	—	
	10,0 × 10 ⁻⁵	6,5	3,8	2,7	—	—	
	13,0 × 10 ⁻⁵	7,5	4,5	3,0	1,7	0,03	
b) H-klorit (Sundergarhi klorit pala)	2,5 × 10 ⁻⁵	5,0	2,5	2,5	—	—	5,2
	5,0 × 10 ⁻⁵	6,0	3,4	2,6	—	—	
	10,0 × 10 ⁻⁵	8,5	4,5	4,0	—	—	
	13,0 × 10 ⁻⁵	10,0	4,8	5,2	1,8	0,05	

A röntgendiffrakciós elemzés (2. táblázat) az illit, illetve klorit-jellegű foszfáttal kezelt agyagok esetében igazolja, hogy a K₂HPO₄ mindkét agyag-típussal (azaz az illittel, valamint a klorittal) reagált és ennek eredményeképpen új kristályos fázisok jöttek létre. A 7,92; 7,46; 3,83; 3,14 Å-ös gyenge tükröződések a taranakitekre, míg az ugyancsak gyenge tükröződések 4,28; 2,27; 2,21 és 1,97 Å-nél a variszcitre (AlPO₄ · 2H₂O) jellemzőek. Ezek azonosítása, a nagyobb részarányokban keletkező taranakittól származó vonalak átfedése miatt nehéz.

A foszfátnak az agyagásványokon történő adszorpcióját az egyes kutatók igen eltérő töménységű foszfátoldatokkal vizsgálták. Így LOW és BLACK [7] kaolinitzerű agyagokon 1,0–10⁻⁵ molos, MULJADI és munkatársai [8] 10⁻²–10⁻⁷ molos, KAFKAFI és munkatársai [6] 10⁻⁵–10⁻⁷ molos töménységeket alkalmazott, míg vizsgálatunkban 10⁻⁵ molos volt a legkisebb foszfát-töménység. Ugyanakkora egyensúlyi foszfát-töménység esetében a klorit-jellegű agyagok felületén nagyobb a foszfátadszorpció és a foszfátfixáció, mint az illit-jellegű agyagok felületén. Ez arra a tényre vezethető vissza, hogy a hidrogénnel telített klorit-jellegű, vizsgálatunkban felhasznált agyagoknak számot tevő (többnyire limonitos) a szabad vas- és alumíniumoxid tartalma, és ezek fontos szerepet játszanak a foszfátadszorpcióban, illetve a foszfátfixációban.

Az oxidoktól mentesített agyagokon történő foszfátfixálás szintén alumínium- és vasfoszfátok keletkezésének tulajdonítható. Az Al, valamint Fe atomok a rácsokból a bomlási folyamatok során válnak hozzáférhetőkké. Ilyenkor a hidrogénnel telített agyagok H-Al és Al-agyag rendszerekké alakulhatnak. KAFKAFI és munkatársai [6] 1967-ben bezámoltak arról, hogy a foszfátok fixálása inkább a csekély foszfát-töménységek esetében fordul elő nagyobb mértékben, mivel az igen híg oldatokban a PO₄-anionok igen mozgékonyak és könnyen juthatnak el olyan rács helyekre, ahol megkötődésük irreverzibilis. A kötések minden bizonnyal az oktaéderez helyek szélső Fe és Al atomjainál (az ún. anion kicserélő helyeken) jönnek létre, ezek az illit-, valamint klorit-jellegű agyagásványokban a kristályrácsához vannak kapcsolva.

2. táblázat

A K_2HPO_4 és az illites valamint kloritos agyagok reakciótermékeinek röntgen-porelemzése

Illit						Klorit					
(1) Eredeti minta		(2) Foszfáttal kezelt				(1) Eredeti minta		(2) foszfáttal kezelt			
		agyagok		oxid mentes agyagok				agyagok		oxid mentes agyagok	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
9,84	4	9,84 7,92 7,46	4 2 2	9,84 7,92 7,46	4 1 1	14,04	3	14,04 7,92 7,46 6,97	3 2 2 6	14,04 7,92 7,46 6,97	3 2 2 6
4,95	3	4,95	3	4,95	5	6,97	6	4,64	5	4,64	5
4,50	5	4,50	5	4,50	5	4,64	5	4,64	5	4,64	5
4,33	4	4,33	4	4,33	4	—	—	4,33	4	4,33	4
		4,28	2	4,28	2			4,28	2	4,28	2
		3,83	2	3,83	1	3,52	6	3,83	2	3,83	2
3,34	9	3,34	8	3,34	8	—	—				
		3,14	2	3,14	2	2,79	3	3,14	2	3,14	2
2,45	4	2,45	4	2,45	4	2,60	4				
2,38	4	2,38	4	2,38	4	2,44	3				
		2,27	2	2,27	2			2,27	2	2,27	2
2,20	3	2,20	3	2,20	3			2,21	2	2,21	2
2,00	5	2,00	5	2,00	5	2,00	4	2,00	4	2,00	4
		1,97	2	1,97	2			1,97	2	1,97	2
1,82	4	1,82	4	1,82	4	1,80	4	1,84	4	1,84	4
1,53	5	1,53	5	1,53	5	1,54	3	1,54	3	1,54	3
1,50	5	1,50	5	1,50	5						
1,38	3	1,38	3	1,38	3						

Összefoglalás

Az indiai, természetben előforduló üledékes kőzetekből és ezekből elkülönített illit-, valamint klorit-jellegű agyagásványokon a foszfátanionok adszorpciójáról, deszorpciójáról és fixációjáról számolunk be. A foszfátanionok az említett agyagásványok oktaédres helyein levő Al és Fe atomokon kötődnek meg.

Irodalom

- [1] ADHIKARI, M. & MAJUMDAR, M. K.: Physico-chemical properties of some Indian chlorites. Indian J. Appl. Chem. **30**. 121—126. 1967.
- [2] AGUILERA, N. H. & JACKSON, M. L.: Iron oxide removal from soils and clays. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **17**. 359—364. 1953.
- [3] COLEMAN, R.: Phosphate fixation by coarse and fine fractions of kaolinitic and montmorillonitic clays. Soil Sci. **58**. 71—77. 1944.
- [4] DAS, D. K. & DUTTA, N. P.: Mineralogy of soil clays and its reaction with phosphate. Indian J. Appl. Chem. **32**. 2. 143—144. 1969.

- [5] FORD, M. C.: The nature of phosphate fixation in soils. J. Amer. Soc. Agron. **25**. 135—144. 1933.
- [6] KAFKAFI, U., POSNER, A. M. & QUIRK, J. P.: Desorption of phosphate from kaolinite. Soil Sci. Amer. Proc. **31**. 348—353. 1967.
- [7] LOW, P. F. & BLACK, C. A.: Reaction of phosphate with kaolinite. Soil Sci. **70**. 273—290. 1950.
- [8] MULJADI, D., POSNER, A. M. & QUIRK, J. P.: The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudo bohemits. The isotherm and the effect of pH on adsorption. J. Soil Sci. **17**. 212—229. 1968.
- [9] PIPER, C. S.: Soil and Plant Analysis. Intersci. New York 1950.
- [10] RAMULU, U. S. S., PRATT, P. F. & PAGE, A. L.: Phosphate fixation by soils in relation to extractable iron oxides and mineralogical composition. Soil. Sci. Amer. Proc. **31**. 193—196. 1967.
- [11] SANDELL, E. B.: Colorimetric determination of traces of metals. Intersci. New York. 1959.
- [12] TAYLOR, A. W. & GURNEY, E. L.: Precipitation of phosphate by iron oxide and aluminium hydroxide from solutions containing Ca and K. Soil Sci. Amer. Proc. **29**. 19—22. 1965.

Érkezett: 1972. október 19.

Adsorption and Fixation of Phosphate by Illite and Chlorite

M. ADHIKARI and M. K. MAJUMDAR

Department of Applied Chemistry, Calcutta University, Calcutta (India)

Summary

The adsorption, desorption and fixation of phosphate anion by illite and chlorite clay minerals, isolated from naturally occurring Indian sedimentary rocks are reported. The binding of phosphate anion takes place on Al and Fe atoms at the octahedral sites of such clay minerals.

Table 1. Phosphate adsorption and fixation by hydrogen clays from shale (Nimbahara) and chlorite schist (Sundergarh). (1) Sample. a) H-illite. (Nimbahara shale). b) H-chlorite (Sundergarh chlorite schist). (2) H-clays with free sesquioxides. (3) H-clays without free sesquioxides. (4) Equilibrium PO_4 concentration, M. (5) Phosphate adsorbed, $\mu\text{mol/g}$. (6) Phosphate desorbed, $\mu\text{mol/g}$. (7) Phosphate fixed, $\mu\text{mol/g}$. (8) Free iron oxide, %.

Table 2. X-ray powder diffraction pattern of reaction products from dipotassium hydrogen phosphate with illitic and chloritic clays. (1) Original sample. (2) Phosphatized clay and phosphatized oxide free clay.

Adsorption et fixation du phosphate sur illite et chlorite

M. ADHIKARI et M. K. MAJUMDAR

Chaire de Chimie Appliquée, Université de Calcutta (Indes)

Résumé

L'étude s'occupe de l'adsorption, de la désorption et de la fixation des anions de phosphate sur des minéraux argileux au caractère d'illite et de chlorite, se trouvant en nature dans les roches sédimentaires des Indes. La fixation des anions de phosphate a lieu sur les atomes d'Al et de Fe de ces minéraux argileux sur les places octaédriques.

Tableau 1. Adsorption et fixation du phosphate par des argiles saturés d'hydrogène originant du schiste argileux (Nimbahara) et du schiste de chlorite (Sundergarh). (1) Échantillons: a) illite de H (schiste argileux de Nimbahara), b) Chlorite de H (schiste de chlorite de Sundergarh). (2) Argiles de H avec des sesquioxydes libres. (3) Argiles de H sans sesquioxydes libres. (4) Concentration de PO_4 d'équilibre, mole. (5) Phosphate adsorbé, $\mu\text{mole/g}$. (6) Phosphate désorbé, $\mu\text{mole/g}$. (7) Phosphate fixé, $\mu\text{mole/g}$. (8) Oxyde de fer libre, %.

Tableau 2. Analyse de diffraction au poudre aux rayons-X des produits de réaction de K_2HPO_4 ainsi que des argiles d'illite et de chlorite (1). Échantillon original (2). Argiles traités avec du phosphate et argiles sans oxydes.

Адсорбция и фиксация фосфатов иллитом и хлоритом

М. АДХИКАРИ и М. К. МАЙЮДАР

Калькуттский Университет, кафедра прикладной химии, Калькутта (Индия)

Резюме

Авторы изучали адсорбцию, десорбцию и фиксацию фосфатных ионов глинистыми минералами типа иллита и хлорита, выделенных из осадочных пород, встречающихся в Индии. Фосфатные ионы связываются атомами алюминия и железа, находящимися на вершинах октаэдров указанных глинистых минералов.

Табл. 1. Адсорбция и фиксация фосфатов, насыщенными водородом глинами, выделенными из нимбахарских глинистых сланцев и из сундергархских хлоритных сланцев. (1) образец. а) Н-иллит (нимбахарский сланец). в) Н-хлорит (сундергархский хлоритный сланец). (2) Н-глины со свободными полуторными окислами. (3) Н-глины без свободных полуторных окислов. (4) Ионы PO_4 находящиеся в равновесии, в молях. (5) Адсорбированные ионы PO_4 в $\mu\text{моль/г}$. (6) Десорбированные ионы PO_4 в $\mu\text{моль/г}$. (7) Фиксированные ионы PO_4 в $\mu\text{моль/г}$. (8) Свободные окислы железа, в %.

Табл. 2. Рентгенограмма пылевой фракции продуктов реакции между K_2HPO_4 и иллитовыми и хлоритовыми глинами. (1) Исходный образец. (2) Глины обработанные фосфатами и глины без окислов.